

铜陵矿集区层状硫化物矿床成因

——来自胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石矿物学制约

徐亮, 谢巧勤, 陈天虎, 周跃飞, 徐晓春, 庆承松, 李平

合肥工业大学资源与环境工程学院, 纳米矿物与环境材料实验室, 合肥, 230009

内容提要: 新桥硫铁矿床是铜陵矿集区重要的硫(铁、铜、金)多金属矿床, 长期以来对其成矿作用存在争议。采用光学显微镜、粉晶 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)和高分辨透射电镜(HR-TEM)等矿物学研究手段, 对新桥硫铁矿床层状矿体中胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石矿物学进行了研究, 结果表明该矿石主要由黄铁矿和菱铁矿组成(含量分别为74.3%和24.4%), 含少量石英和伊利石; 黄铁矿主要呈现纳米—亚微米粒径的自形、半自形立方体形态, 菱铁矿以20~50 μm 的半自形菱面体产出, 石英和伊利石呈现碎屑颗粒形态; 偏光显微镜下胶状黄铁矿和菱铁矿呈现共生关系, FE-SEM下观察到微米粗粒菱铁矿与纳米—亚微米黄铁矿之间呈现镶嵌关系, 可观察到菱铁矿表面存在黄铁矿的印模。FE-SEM和HR-TEM观察和能谱分析确证胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石中仍然保存有少量的微生物残体和有机质。这些综合信息反映新桥胶状黄铁矿非岩浆热液成因, 而是生物化学沉积成因。该层状铁硫化物—碳酸盐建造由于具有较高的地球化学活性, 对燕山期岩浆活动驱动热液形成层状矿体发挥了重要的控制作用。

关键词: 新桥硫铁矿; 菱铁矿; 胶状黄铁矿; 纳米矿物学; 有机质

铜陵矿集区是长江中下游成矿带重要成矿区, 地处扬子板块北缘的下扬子坳陷(常印佛等, 2013)。区内长期强烈的构造运动、岩浆活动以及成矿作用使得铜陵地区形成了丰富的矿产资源(常印佛等, 1991; 翟裕生等, 1992; 唐永成等, 1998; 杜建国等, 2003, 2011; Mao Jingwen et al., 2006; 徐晓春等, 2014)。矿集区内矿床多受石炭系地层控制, 具有某些同生矿床特征, 因此矿床形成过程中是否存在石炭纪沉积成矿作用, 形成以胶状黄铁矿为主的块状硫化物矿床, 一直存在较大争议(刘裕庆等, 1984; 毛景文等, 2009; Guo Weimin et al., 2011; 谢巧勤等, 2014)。目前关于铜陵矿集区层状含铜(金)块状硫化物矿床的成因主要有三种代表性观点: ①沉积成矿作用, 层状、似层状硫化物矿体主要是由于海西期海底喷流沉积作用形成(顾连兴等, 1986a, 1986b; 徐文艺等, 2004; 王道华等, 1987; 徐克勤等, 1996; 徐九华等, 2004; Gu Lianxing et al., 2007)或正常(生物)化学沉积作用(刘裕庆等, 1984; 谢巧勤等, 2014; 李文达等, 1989); ②沉积—叠

加改造成矿作用, 在海西期海底沉积形成了矿胚层, 之后经燕山期岩浆热液活动而发生叠加改造形成(侯增谦等, 2011; Zhai Yusheng et al., 1996; 陆建军等, 2003; 翟裕生等, 2009; 郭维民等, 2011; 蒋少涌等, 2011); ③岩浆热液成矿作用, 此类层状硫化物矿床是由燕山期岩浆—热液活动而形成的(毛景文等, 2009; 王跃等, 2013; Du Yilun et al., 2015; 张宇等, 2015)。因此, 关于矿床成因争论的核心问题就是石炭纪是否存在同沉积成矿作用, 以及存在何种沉积作用。

新桥硫铁矿床是铜陵矿集区典型层状矿床之一, 其矿体产状、赋矿层位、控矿因素以及矿石的结构构造等方面均具有代表性(郭维民等, 2011; 曾普胜等, 2002)。虽然很多学者从矿床地质地球化学特征、矿床流体包裹体、成岩成矿年代学和矿物学等方面对矿床成因、成矿作用等进行研究(谢巧勤等, 2014; 郭维民等, 2011; Xu et al., 2001; Wang Yue et al., 2011; 李红阳等, 2005; 谢建成等, 2009), 然而时至今日对矿床形成机制仍存在争议(毛景文等,

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(批准号: 41672038, 41472047, 41402029)的成果。

收稿日期: 2016-11-09; 改回日期: 2017-09-27; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2017.06.008

作者简介: 徐亮, 男, 1992年生。博士研究生。矿物学专业。Email: 15956944298@163.com。通讯作者: 陈天虎, 男, 1962年生。教授, 博士生导师。主要从事矿物学教学和科研工作。Email: chentianhu168@vip.sina.com。

2009;侯增谦等,2011;蒋少涌等,2011)。利用 FE-SEM 和 HR-TEM 等纳米矿物学研究方法有望从微观角度提供更全面的矿床成因信息。为此,本文在系统地野外地质考察基础上,以新桥硫铁矿床中的层状硫铁矿矿体为实例,以层状硫化物矿体中纹层状胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石为主要研究对象,利用 XRD、FE-SEM 和 HR-TEM 等纳米矿物学技术为主要研究手段,结合常规的化学分析和化学物相分离手段,对矿石中矿物组成、形貌、微结构以及有机质特征进行研究,通过这些研究揭示新桥层状硫化物矿体成因,进而为铜陵矿集区乃至整个长江中下游层状含铜硫化物矿床以及铜多金属矿床成矿作用提供微尺度矿物学证据。

1 地质背景

新桥矿田是铜陵矿集区典型矿田之一,主要由新桥、牛山和筲箕涝三个矿床组成,新桥矿床是该矿田最主要矿床。矿田位于下扬子褶皱带贵池—马鞍山断褶带中部的舒家店背斜与大成山背斜和圣冲向斜叠加形成的拗陷部位(唐永成等,1998)。矿区出露地层有中上志留统,上泥盆统五通组,上石炭统黄龙组和船山组,下二叠统栖霞组和孤峰组。矿区内与成矿有关的侵入岩为石英二长闪长质的叭头岩株和牛山岩株(王彦斌等,2004),叭头岩株相对较大,其出露面积约 0.5 km²。

矿体主要以层状、似层状、透镜状、脉状产出,其中层状、似层状矿体为主矿体,占矿石储量的 90%,其次是脉状矿体。层状矿体的顶板为石炭系黄龙组和船山组灰岩、白云质灰岩,有的部位黄龙船山组灰岩完全被层状块状硫化物矿体替代,顶板变为二叠系栖霞组含碳灰岩或沥青质灰岩,底板皆为上泥盆统五通组砂岩。其中层状矿体产状与石炭系黄龙—船山组地层产状一致,具同沉积特征,脉状矿体主要产出于叭头岩体附近和五通组顶部,有研究者认为五通组脉状矿体为海底喷流沉积成矿系统的重要组成部分(徐九华等,2004)。矿石类型有含铜黄铁矿型、胶状黄铁矿型、胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石,金属矿物主要为黄铁矿,其次是黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿和菱铁矿等(李红阳等,2005;谢华光等,1995),其中黄铁矿以胶状、细粒、中粗粒不同形式产出,胶状黄铁矿主要位于主矿体西南端。矿石构造有纹层状、块状、脉状、浸染状。本次工作以具有纹层状构造的胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石为研究对象。

2 实验方法

光学显微镜观察:从正在开采的矿山露天采场选取新鲜胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石样品磨制光片和薄片,进行光学显微镜观察,使用单偏光与正交偏光观察薄片,反射光观察光片,显微镜型号为 Leica DFC。

XRD 分析:选取从露天采场采集的新鲜样品研磨过 200 目,用粉末样品压片,然后上机分析,定性获得胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石的矿物组成。分析测试工作在合肥工业大学分析测试中心完成。在分析之前采用石英将仪器校准,仪器型号为日本理学 D/MAX2500V。

酸不溶物相的分离和分析:称取上述研磨过 200 目样品 3g,先用 10% HCl 溶解其中的菱铁矿,离心、洗涤 3 次,真空干燥、称重,前后重量差计算菱铁矿含量。盐酸溶解残余固体再用逆王水(浓度 30% 的 HNO₃和 35% HCl 按体积比 3:1 配比)50 mL 反应 24 h 溶解其中的硫化物,离心、洗涤 3 次,干燥、称重,计算黄铁矿含量和酸不溶物含量。最后把酸不溶物保存并分别进行 XRD、FE-SEM、HR-TEM 分析。

SEM 和 TEM 分析:把从露天采场采集的新鲜胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石尺寸 10cm 以上的块状样品,厌氧手套箱中,在干净的铝板上轻轻破碎矿石成为小块状,选取靠近内部的无污染碎块若干用高纯水淋洗去除其中可能存在的硫酸盐,然后在厌氧手套箱内干燥,装入无氧样品保存盒内并移出手套箱。选取干燥后的若干小块样品将其断面向上置于样品台的导电胶上,在专用喷金装置中喷金 120s,进行 SEM 图像及 EDS 分析。TEM 分析采用悬浊液法制样,取待分析样品少量放入 5mL 离心管中,加入 3mL 无水乙醇超声分散制成悬浮液,静置 5min 后用吸管从上部吸取悬浮液,滴一滴到 TEM 专用格栅钼网上,自然干燥后安装到 TEM 样品台进行观察分析。

SEM 在中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室完成,仪器型号为 Sirion200(带有 INCA 能谱仪,加速电压 0.2~30kV)。TEM 分析测试在合肥工业大学分析测试中心完成,仪器型号为 JEM-2100F。

3 结果

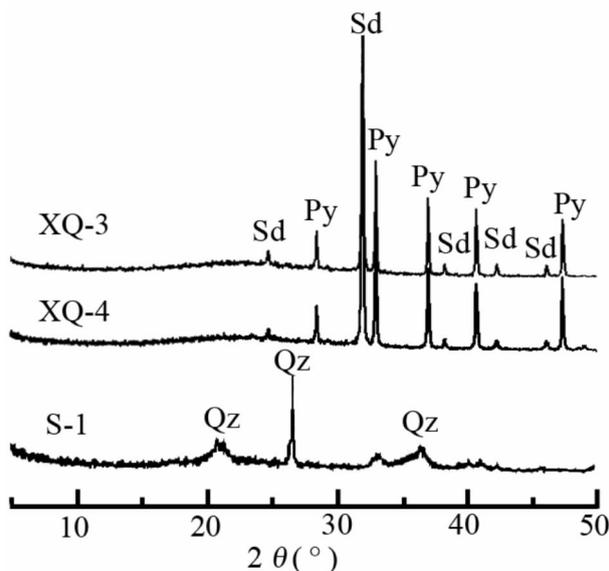


图1 铜陵矿集区新桥硫铁矿床胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of colloform pyrite—siderite ore from Xinqiao iron sulfide deposit in Tongling ore district
Sd—菱铁矿; Py—黄铁矿; Qz—石英; XQ-3、XQ-4—原始矿石样品; S-1—酸不溶物

Sd—siderite; Py—pyrite; Qz—quartz; XQ-3、XQ-4—raw samples; S-1—remnant after HCl—HNO₃ treatment

3.1 化学物相和XRD分析

矿石原样XRD图谱(图1中XQ-3,4)显示样品中主要是菱铁矿和黄铁矿衍射峰,未见有其他矿物的衍射峰,表明其它矿物的含量极少。盐酸和硝酸溶解菱铁矿、黄铁矿后XRD图谱(图1中S-1)中主要为石英衍射峰,重量法获得菱铁矿和黄铁矿含量分别为24.4%和74.3%,石英、伊利石为主的酸不溶相含量为1.3%。综合分析显示胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石中陆源碎屑矿物含量极低,主要为化学成因的黄铁矿和菱铁矿,这种矿物组合可能为封闭、半封闭的厌氧静水盆地环境沉积物。

3.2 偏光显微镜观察

单偏光镜下黄铁矿因不透明呈现黑色,菱铁矿无色、透明,呈浸染状分布于胶状黄铁矿中,二者呈镶嵌结构(图2a)。光片下胶状黄铁矿呈现淡黄色,由于胶状黄铁矿颗粒细小,偏光显微镜下难以识别单个黄铁矿颗粒边界,但是在黄铁矿与菱铁矿接触处,胶状黄铁矿呈港湾状(图2b)。光片下黄铁矿—菱铁矿矿石结构关系,既不是菱铁矿后期脉状穿插关系,也不是黄铁矿和菱铁矿同时沉淀堆晶关系,而表现出的是沉积成岩过程中形成的镶嵌结构关系,

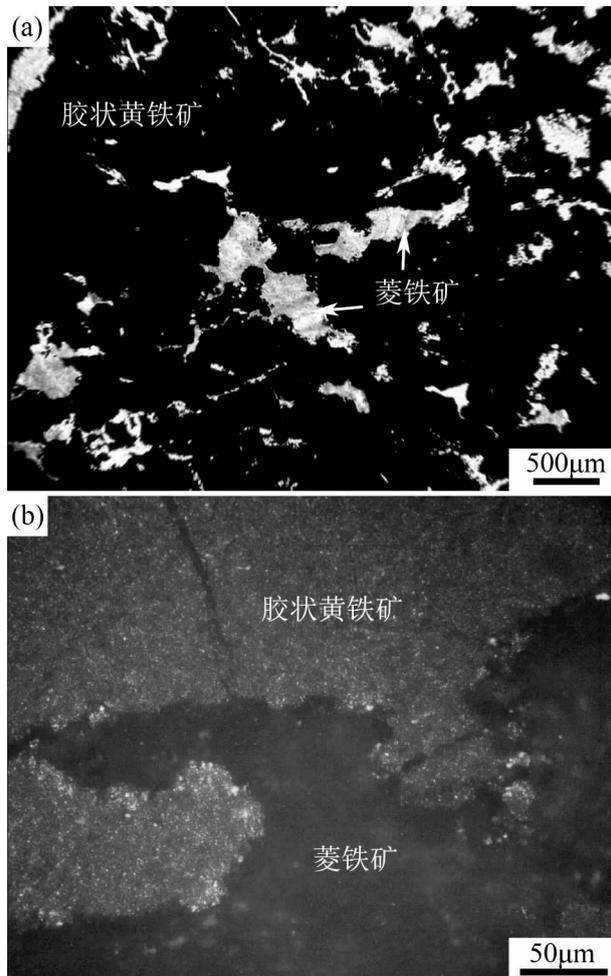


图2 铜陵矿集区新桥硫铁矿床胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石偏光显微镜照片:(a)单偏光;(b)反射光
Fig. 2 Photomicrographs of colloform pyrite—siderite ore from Xinqiao iron sulfide deposit in Tongling ore district:
(a) Plane polarized light; (b) reflected light

菱铁矿的结晶稍晚于黄铁矿结晶。

3.3 FE-SEM分析

在低放大倍数下观察样品,不能分辨胶状黄铁矿颗粒形貌,只能看到菱铁矿与黄铁矿紧密共生,菱铁矿与黄铁矿集合体边界清晰,而且菱铁矿晶体直径大于50µm,断口清楚地显示菱面体解理特征(图3a)。高放大倍数下观察样品,黄铁矿主要呈现自形一半自形立方体形态,少量呈现不规则形态,特别是细小颗粒主要呈现不规则粒状。黄铁矿粒径50~1000nm,主要粒径为100nm左右,颗粒之间有十分发育的粒间空隙(图3b,3c)。这种构成硫铁矿矿体的纳米—亚微米粒级为主的纹层状黄铁矿在文献中少有报道(谢巧勤等,2014),表现出典型沉积黄铁矿特征(Rickard,2012;Large et al.,2014)。粗粒

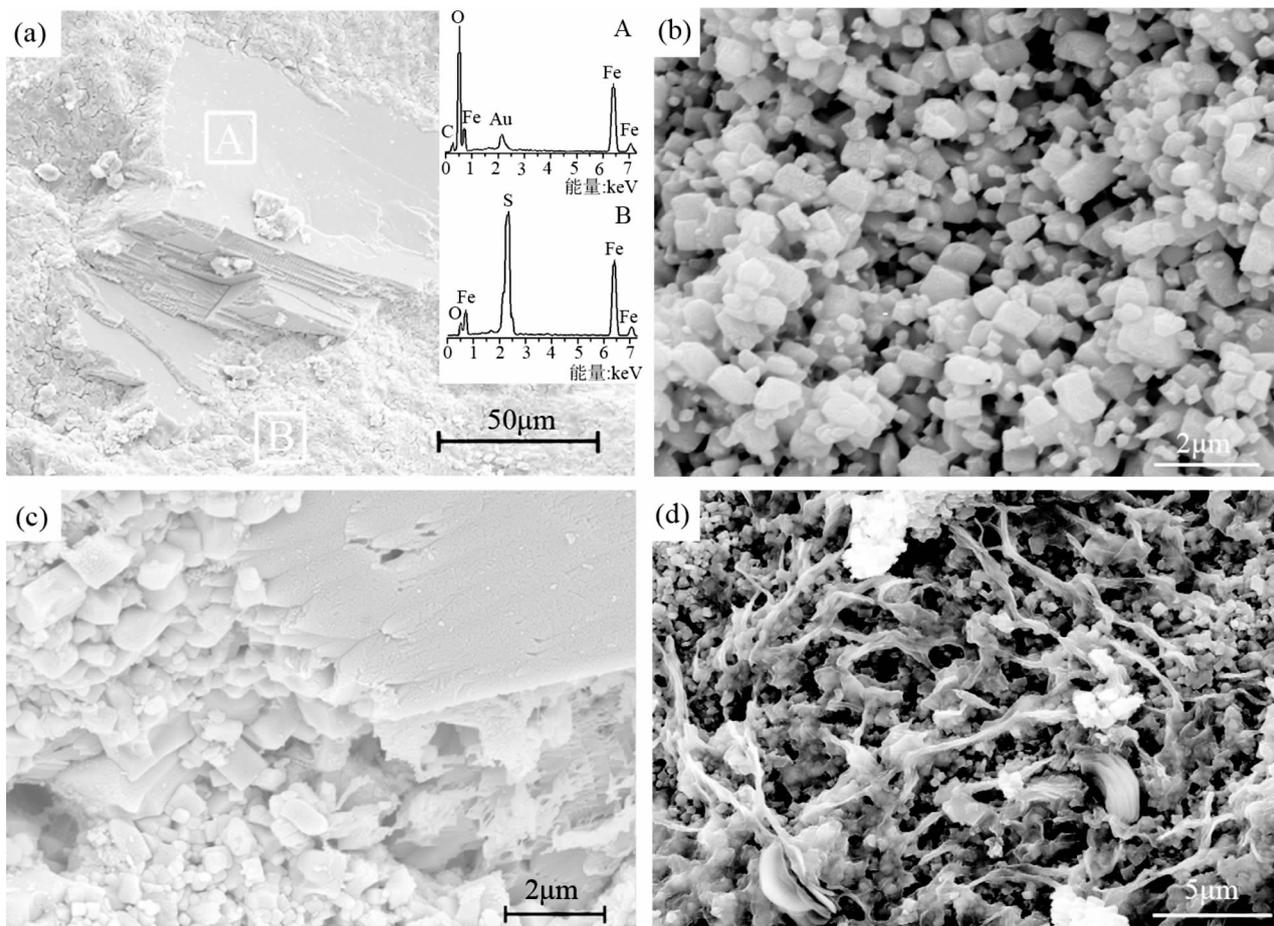


图3 铜陵矿集区新桥硫铁矿床胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石的 FE-SEM 图像

Fig. 3 FE-SEM images of colloform pyrite—siderite ore from Xinqiao iron sulfide deposit in Tongling ore district

(a) 胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石原始样品的 SEM 照片, 显示胶状黄铁矿颗粒较小, 为纳米级, 菱铁矿颗粒较大, 解理发育良好, 两者紧密共生; 右上角为 A 选区的 EDS 分析, 显示主要组成元素为 Fe、O 和 C, 与菱铁矿组成一致; 右下角为 B 选区的 EDS 分析, 显示主要组成元素为 S 和 Fe, 与黄铁矿组成相一致; (b) 胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石中胶状黄铁矿 SEM, 黄铁矿颗粒堆积松散; (c) 胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石原样高放大倍数下 SEM 照片, 显示菱铁矿晶体生长方向指向孔隙; (d) 胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石中共存的有机质

(a) SEM images of raw colloform pyrite—siderite ore. Pyrite is cubic in form and a few nanometers in size. Siderite particle coexists with pyrite and it is much larger than pyrite, cleavage for siderite is well. The EDS pattern of area A is shown in the upper-right corner of the image and shows that the main elements are Fe, O and C, which are consistent with the composition of siderite; The EDS pattern of area B is shown in the lower-right corner of the image and shows that the main elements are Fe and S, which are consistent with the composition of pyrite. (b) SEM images of colloform pyrite in raw colloform pyrite—siderite ore, pyrite accumulation is loose. (c) SEM images with high magnification of raw colloform pyrite—siderite ore showing the direction of crystal growth of siderite is pointed to the pores. (d) Organic matter in the colloform pyrite—siderite ore

菱铁矿与纳米—亚微米黄铁矿之间呈现镶嵌关系, 可观察到菱铁矿表面存在黄铁矿的印模(图 3c)。

这一黄铁矿粒径和形貌特征及其与菱铁矿的界面关系表明胶状黄铁矿形成在先, 菱铁矿形成在后的矿物形成顺序。

FE-SEM 形貌观察和辅助能谱点面分析识别, 在样品的新鲜断面上还发现一些呈现丝状形态的有机质(图 3d)。样品酸不溶残余物在 FE-SEM 下观察到更多的有机质颗粒物(图 4a), 这是因为酸溶解

菱铁矿、黄铁矿后, 难氧化有机质得到进一步富集。进一步的有机碳化学分析也证实样品中存在有机碳(大约 0.1%)。有机质的存在和黄铁矿的粒径特征显示黄铁矿是在富有机质的还原环境中生物化学作用形成的。

另外, 在酸不溶残余物 FE-SEM 观察中还发现有少量的片状伊利石粘土矿物颗粒(图 4b)和他形石英颗粒(图 4c), 这些颗粒物的碎屑特征明显, 显示了胶状黄铁矿—菱铁矿组合沉积成因的特征。

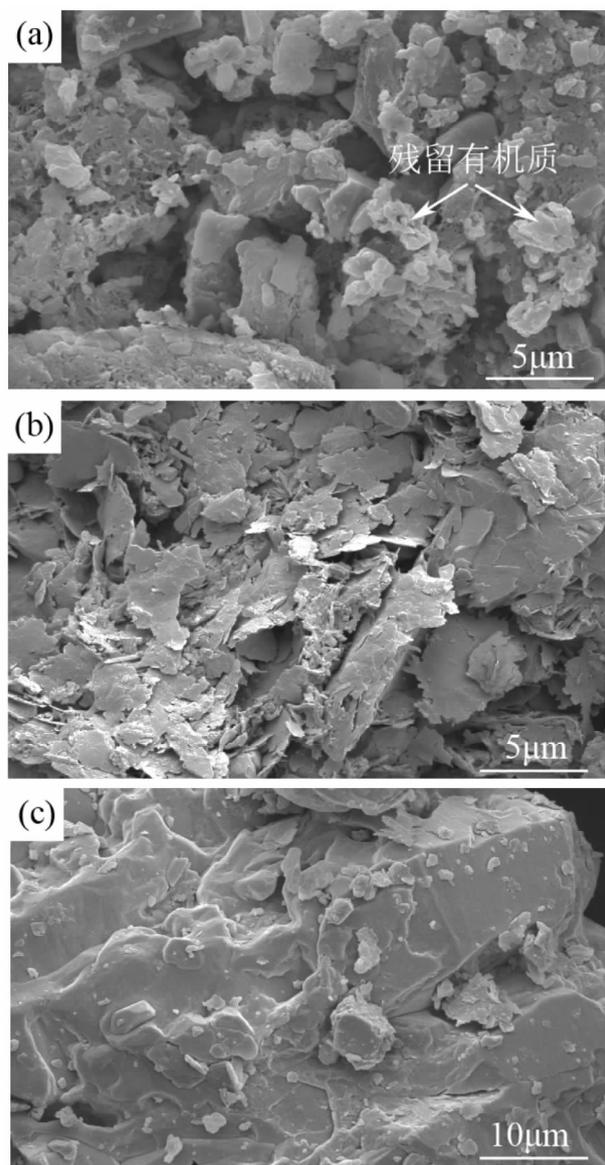


图 4 铜陵矿集区新桥硫铁矿床胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石酸不溶物 FE-SEM 图像

Fig. 4 FE-SEM images of remnants after HCl—HNO₃ treatment of colloform pyrite—siderite ore from Xinqiao iron sulfide deposit in Tongling ore district

(a) SEM image of remnants after HCl—HNO₃ treatment of colloform pyrite—siderite ore showing the organic matter; (b) SEM images of illite with lamellar features in remnants; (c) SEM images of detrital quartz in remnants

(a) SEM image of remnants after HCl—HNO₃ treatment of colloform pyrite—siderite ore showing the organic matter; (b) SEM images of illite with lamellar features in remnants; (c) SEM images of detrital quartz in remnants

3.4 HR-TEM 分析

胶状黄铁矿—菱铁矿酸不溶物 HR-TEM 观察显示,样品中存在大量片状颗粒和他形颗粒(图

5a)。高倍镜下观察显示这些片状和他形颗粒的粒径介于纳米粒级到亚微米粒级之间,由于细小颗粒物团聚、颗粒叠置,单个矿物颗粒边界不是十分清楚(图 5b),EDS 分析显示选区主要组成元素为 Si、Al、C、K、Mg,指示这些颗粒物是伊利石或伊蒙混层矿物与有机质共存的复合体。为了进一步研究确认碳质有机颗粒物存在,并研究其特征,对一些选区进行元素面分布和高分辨图像分析(图 5c、d 和 f)。图 5c 元素面分布显示 Si、Al、O、K(省略)元素分布十分一致,C 在局部富集,表明片状伊利石或伊蒙混层矿物表面和边缘复合了碳质。进一步对图 5c 中高含碳区域放大,更加清晰显示片状颗粒边缘和表面复合的有机质呈现不规则形态(图 5d),EDS 分析显示主要由碳质组成,结果与元素面扫描结果一致。对该区域进行高分辨成像(图 5f),图左上角显示为铜网上碳膜的图像特征,中间部分(标注为有机质薄膜)显示为无定型有机碳特有的高分辨图像特征,右下角插入电子衍射也显示其为非晶状态。综合元素面分布、EDS、电子衍射、高分辨图像分析结果,可以确定在胶状黄铁矿—菱铁矿酸不溶物中存在丰富的有机颗粒物,从微观尺度上确证胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石中有少量的有机残余物存在,为胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石生物化学成因提供了直接证据。

4 讨论

4.1 胶状黄铁矿—菱铁矿的成因

综合光学显微镜、XRD、FE-SEM 和 HR-TEM 等矿物学方法对新桥矿床中胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石新鲜样品和化学物相分离得到的酸不溶物进行精细观察,认为胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石属于典型的沉积成因,是厌氧环境中生物化学沉积加入了很少量的碎屑物质。

海洋环境中厌氧生物化学沉积形成胶状黄铁矿—菱铁矿组合需要如下几个特殊条件:① 相对静水的厌氧环境;② 铁的来源;③ 电子供体。

铜陵地区具备形成半封闭海盆和厌氧沉积的构造背景。前人研究表明铜陵地区在早石炭世存在呈北东—南西向延展的铜陵古岛(叶春林等,2010),在古岛与江南隆起带(江南古陆)之间形成一个半封闭的大陆边缘海盆(常印佛等,1991)。海盆虽然不深,但处于半封闭状态,其海水受外界影响较少,海水基本处于静滞状态,导致海盆中的氧化还原界面较正常海洋中要浅得多,类似于 Cariaco 盆地(Ho Tungyuan et al., 2004)和黑海的氧化还原分带

(Scholz et al., 2014)。

形成胶状黄铁矿—菱铁矿组合需要铁的来源,并且能够溶解搬运进入海水。野外调查发现铜陵矿集区内五通组顶部存在富含铁氧化物的沉积层(图6),可能是胶状黄铁矿—菱铁矿沉积的重要铁源。因为五通组与石炭系地层存在沉积间断,表明这些富含沉积铁氧化物的五通组曾经出露地表。其中铁氧化物在海西期经过生物化学还原,即可成为溶解度较大的亚铁离子在厌氧环境中迁移进入海水中。

海洋厌氧微生物化学沉积形成胶状黄铁矿—菱

铁矿组合不仅需要电子供体还原陆地的铁氧化物,还需要电子供体还原硫酸盐产生硫离子。铜陵地区海西期能够作为微生物电子供体的物质主要是两类:一类是滨海生物物质衍生的有机质;另一类是深部地质过程释放的甲烷和氢气。从地质背景和碳同位素资料来看(徐亮等,2015),有机质可能是主要的电子供体。

在中—晚石炭世,铜陵地区发生广泛海侵,平坦而且安静的海岸带滋生大量苔藓、藻类等各类水生生物,积聚的死亡生物不仅消耗水体及下伏岩石空

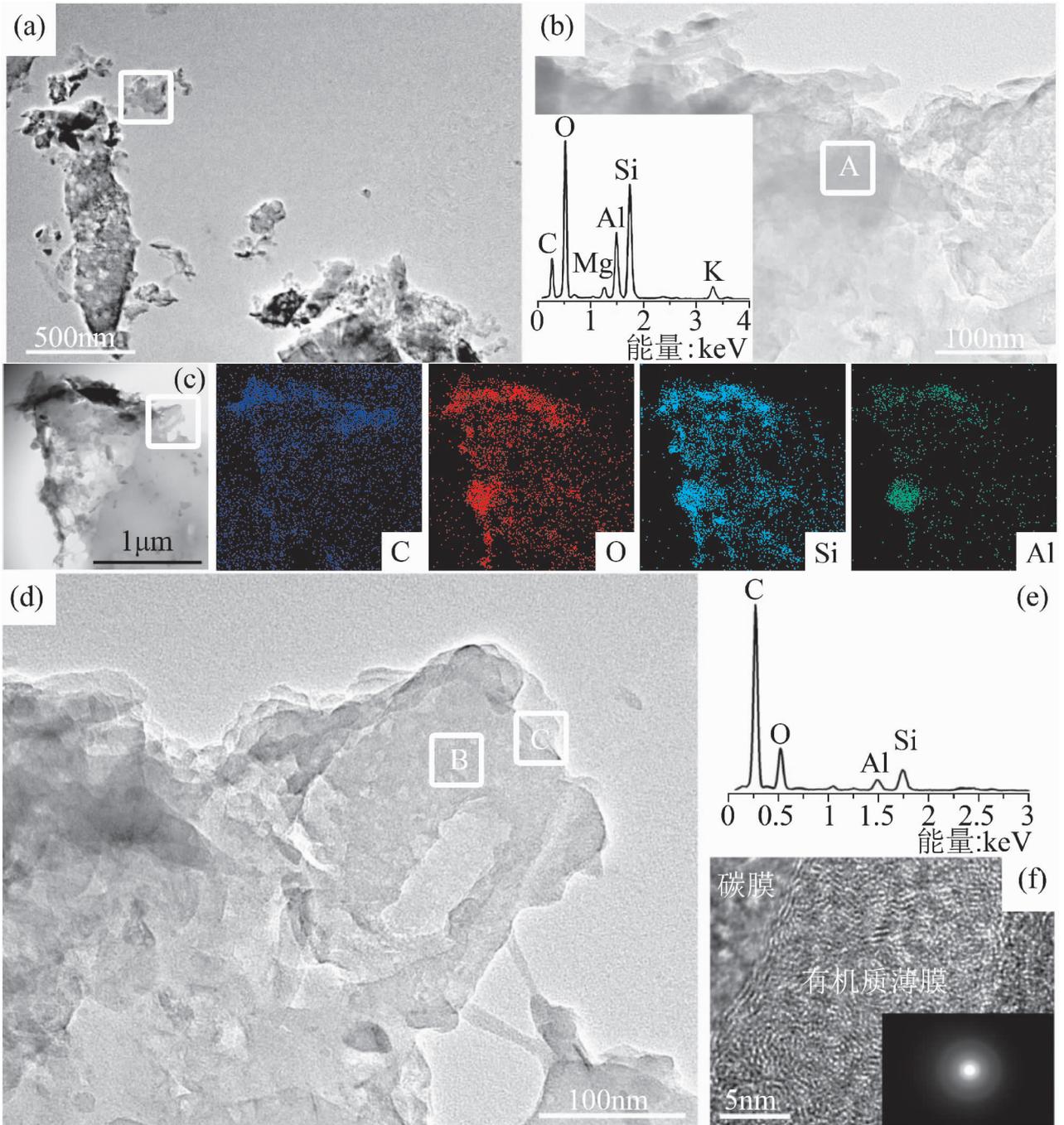


图 5 铜陵矿集区新桥硫铁矿床胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石酸不溶物 HR-TEM 图像

Fig. 5 HR-TEM images of remnants after HCl—HNO₃ treatment of colloform pyrite—siderite ore from Xinqiao iron sulfide deposit in Tongling ore district

(a) 胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石的酸不溶物低放大倍数下 TEM 照片, 颗粒主要呈片状和他形; (b) 为图(a)中方框选区高放大倍数下 TEM 照片, 左下角为 A 选区 EDS 分析, 组成元素主要为 Si、O、Al、K、C、Mg, 暗示该颗粒主要为粘土(伊利石)和有机质复合颗粒; (c) 胶状黄铁矿—菱铁矿酸不溶物中颗粒元素面分布, 显示该颗粒主要为有机质和粘土颗粒的复合; (d) 为(c)中方框选区高放大倍数下 TEM 照片, (e) 为图(d)B 选区 EDS 分析, 显示组成元素为 C、Si、O、Al, 并且主要元素为 C, 暗示该颗粒主要为有机质, 极少量粘土颗粒。(f) 为图(d) C 选区高分辨图像和 FFT, 显示为有机碳、无定型碳特有特征

(a) TEM images of remnants after HCl—HNO₃ treatment of colloform pyrite—siderite ore showing that the particles are either lamellar or xenomorphic; (b) TEM images with high magnification of selected area in figure (a). The EDS pattern of area A is shown in the lower-left corner of the image and shows that the main elements are Si, O, Al, K, C and Mg, suggesting that this particle is composed of clay mineral (illite) and organic matter. (c) Distributing of C, O, S and Al, showing that the particle is composed of clay mineral (illite) and organic matter. (d) TEM images with high magnification of selected area in figure (c). (e) The EDS pattern of area B in figure (d), showing that the main elements are C, Si, O and Al, and the C is the dominant element, which suggests that this particle is mainly composed of organic matter. (f) High-resolution TEM image and FFT image of area C in figure (d) showing the existences of amorphous organic carbon



图 6 铜陵矿集区五通组顶部多层含铁层

Fig. 6 Several layers of iron bearing stratum at the top of Wutong Fm. in Tongling ore district

隙水中的溶解氧, 使得水体 Eh 逐渐降低而形成还原环境, 而且其衍生物为下伏岩石中铁的微生物还原长期提供充足的电子供体。这些还原性水体的流动表现出两种形式: 一方面还原古岛(陆)风化的三价铁为可溶性二价铁, 并携带陆源有机质流入海盆中, 另一方面携带有机质向下渗流, 还原、活化五通组顶部含铁层的铁, 并最终运移至海盆中(图 7), 成为沉积黄铁矿—菱铁矿的重要铁源(李超等, 2015)。其反应方程可以用方程(1)表示。

随着局限海盆中有机质的大量堆积, 微生物尤其是厌氧微生物大量繁衍, 使得海水含氧量逐渐降低。在这种富有机质的海洋环境中, 硫酸盐还原菌以有机质及甲烷等为电子供体还原海水硫酸盐, 产生足量的生物硫化氢或硫离子(Butler et al., 2000)。其反应方程可以用方程(2)表示。由于黄

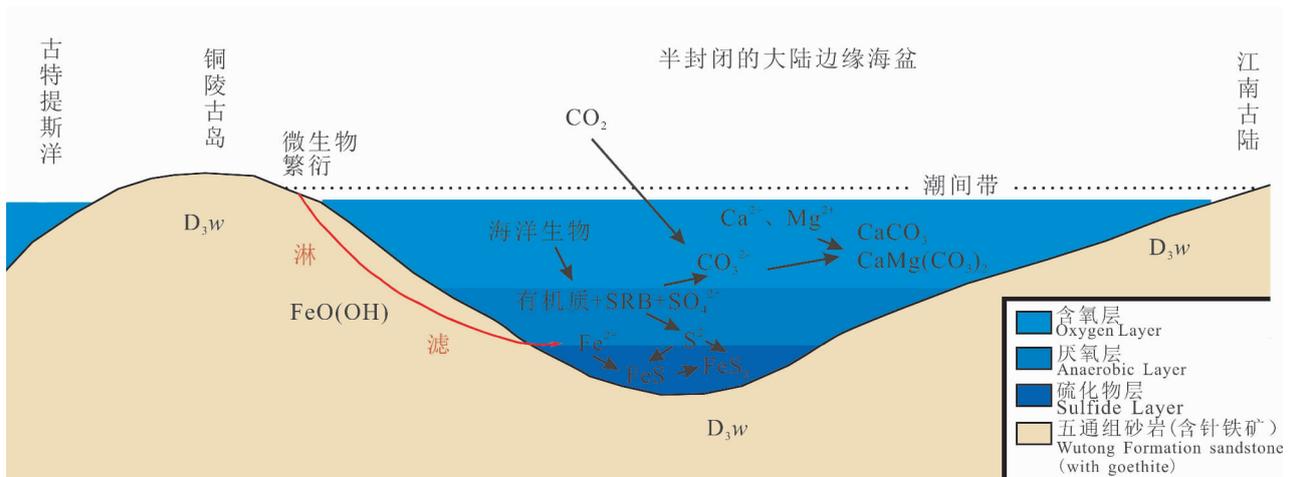


图 7 新桥矿床胶状黄铁矿形成过程示意图

Fig. 7 Sketches showing the formation process of colloform pyrite in Xinqiao deposit

铁矿不能从海水中直接沉淀形成 (Sweeney et al., 1973; Taylor et al., 1979), 一般情况下生物成因硫化氢与溶液中亚铁离子结合形成单硫化铁 (FeS, 马基诺矿) 沉积物 [反应方程(3)]。沉积单硫化铁在水和沉积物界面不断加硫 [反应方程(4)] (Berner et al., 1970; Wilkin et al., 1996) 或通过微生物的电子传导作用脱铁而形成终态黄铁矿 [反应方程(5)]。

Rickard (2012) 研究表明菱铁矿通常形成于硫化氢不足的还原环境 [反应方程(6)]。因此菱铁矿形成取决于孔隙液中 CO_3^{2-} 浓度以及 $\text{S}^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$ 比值。

新桥胶状黄铁矿矿石中共存大约 24.4% 的菱铁矿。微尺度观察结果表明胶状黄铁矿与菱铁矿是共生关系, 结晶时间稍晚于黄铁矿。一方面表明在当时的沉积体系中, 相对于形成黄铁矿的铁硫比铁是过剩的。另一方面表明菱铁矿不是从水溶液中直接沉淀形成的, 而是松散的纳米粒级的化学沉积物早期成岩过程中的转化产物。考虑到在厌氧沉积环境中单质硫的来源不足和铁的过剩, 反应方程(5)可能是单硫化铁转变成为黄铁矿的主要作用机制 (图 8)。

与沉积黄铁矿共生的菱铁矿其碳酸根离子可以有多种来源, 一是同沉积有机质经过一系列厌氧微生物代谢过程形成的碳酸根离子; 二是海水中碳酸根离子。菱铁矿碳同位素也表明了具有二者混合特征 (徐亮等, 2015)。

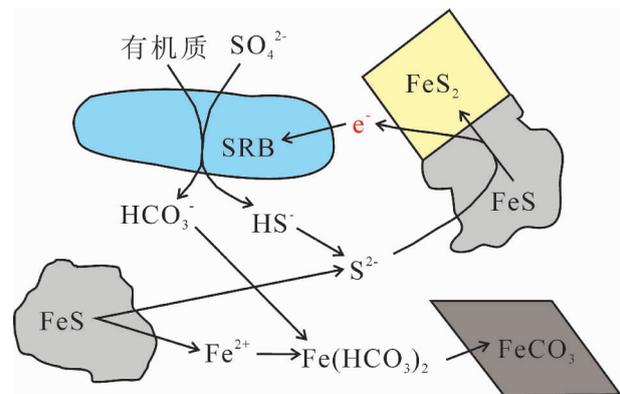
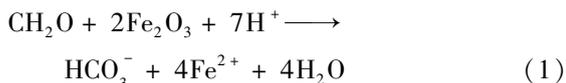
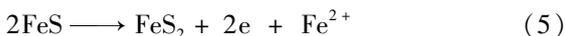


图 8 新桥胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石形成示意图

Fig. 8 Sketches showing the formation process of colloform pyrite—siderite ore in Xinqiao deposit



4.2 成矿意义

长江中下游成矿带内的层状、似层状矿体是铜矿体最重要产状, 也是铜资源储量最重要存在形式。铜陵矿集区内碳酸盐地层广泛存在, 控制了层状铜矿体的形成, 称为层控型或层控砂卡岩型矿床 (常印佛等, 1991), 因此从中上石炭统到三叠系都有铜矿产出。但事实上铜矿的主要赋矿层位为中上石炭统黄龙组—船山组 (54.47%), 此层位除广泛存在有碳酸盐岩外, 在新桥、狮子山等矿田中都存在有较多的沉积胶状黄铁矿层。因此, 层状含铜黄铁矿矿体的层控因素不仅仅是高化学活性的沉积碳酸盐, 沉积胶状黄铁矿层对燕山期岩浆热液成矿的层控作用也是不容忽视。

黄铁矿是还原环境的稳定相, 虽然本身不具有重大经济价值, 但是其再活化能够形成经济价值的矿床 (Marshall et al., 1987)。Pekala (2011) 在中—低温度下 (40 ~ 200°C) 实验发现, 铜溶液与磁黄铁矿反应, 在磁黄铁矿边缘形成了斑铜矿、黄铜矿等铜的硫化物。Chen 等 (2014) 在常温下动态柱实验发现, 含铜溶液与磁黄铁矿反应, 在磁黄铁矿边缘形成了大量铜蓝, 表明含铜溶液遇到铁硫化物, 特别是磁黄铁矿易发生交换反应转化为铜的硫化物。在冬瓜山层状含铜黄铁矿矿体中, 黄铜矿交代磁黄铁矿和黄铁矿现象非常普遍 (陆建军等, 2003)。显然, 在中低温条件下, 黄铁矿及其相变磁黄铁矿可成为含铜成矿流体中铜的沉淀剂。长江中下游成矿带内石炭纪同沉积的胶状黄铁矿层, 在受到岩浆热作用以及含铜热流体作用下, 而发生一系列反应, 最终形成层状黄铜矿矿体, 这可能铜陵矿集区乃至长江中下游成矿带内层状铜矿形成和铜沉淀的关键机制之一。

5 结论

FE-SEM 和 HR-TEM 对胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石新鲜样品和化学物相分离得到的酸不溶物精细观察, 从纳米尺度揭示了胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石中矿物及其共存组分的特征, 提供了更加丰富的矿物、矿石成因信息和海西期沉积成因块状硫化物的直接证据。

少量碎屑石英和粘土矿物伊利石出现、有机质

残体存在,胶状黄铁矿以纳米—亚微米粒径分布,以及胶状黄铁矿与菱铁矿嵌生的结构特征,表明胶状黄铁矿—菱铁矿型矿石为沉积成因,并且主要是生物化学成因。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

常印佛,邓晋福,杜建国,戴圣潜,储国正. 2013. 大别—台湾走廊成矿区带形成的思维结构. 北京:地质出版社,1~278.

常印佛,刘湘培,吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带. 北京:地质出版社,8~385.

杜建国,戴圣潜,莫宣学,邓晋福,许卫. 2003. 安徽沿江地区燕山期火成岩成矿地质背景. 地学前缘,10(4):551~560.

杜建国,常丹燕. 2011. 长江中下游成矿带深部铁矿找矿的思考. 地质学报,85(5):687~698.

顾连兴,徐克勤. 1986a. 论大陆地壳断裂拗陷带中的华南型块状硫化物矿床. 矿床地质,5(2):1~13.

顾连兴,徐克勤. 1986b. 论长江中下游石炭纪海底块状硫化物矿床. 地质学报,2:176~188.

郭维民,陆建军,蒋少涌,章荣清,漆亮. 2011. 安徽铜陵新桥矿床下盘矿化中黄铁矿 Re-Os 同位素定年:海底喷流沉积成矿的年代学证据. 科学通报,56(36):3023~3028.

侯增谦,杨竹森,吕庆田,曾普胜,谢玉玲,蒙义峰,田世洪,徐文艺,李红阳,姜章平,王训成,姚孝德. 2011. 安徽铜陵冬瓜山大型铜矿:海底喷流—沉积与矽卡岩化叠加复合成矿过程. 地质学报,85(5):659~686.

蒋少涌,丁清峰,杨水源,朱志勇,孙明志,孙岩,边立曾. 2011. 长江中下游成矿带铜多金属矿床中灰泥丘的发现及其意义——以武山和冬瓜山铜矿为例. 地质学报,85(5):744~756.

李超,程猛,Algeo T J,谢树成. 2015. 早期地球海洋水化学分带的理论预测. 中国科学:地球科学,45:1829~1838.

李红阳,李英杰,侯增谦,杨竹森,蒙义峰,曾普胜,徐文艺. 2005. 安徽新桥块状硫化物矿床地球化学特征. 地质科学,40(3):337~345.

李文达. 1989. 论扬子型铜矿床及其成因. 中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊,10(2):1~14.

刘裕庆,刘兆廉,杨成兴. 1984. 铜陵地区冬瓜山铜矿的稳定同位素研究. 中国地质科学院矿床地质研究所所刊,(1):70~100.

陆建军,华仁民,徐兆文,高剑锋,李娟. 2003. 安徽铜陵冬瓜山铜、金矿床两阶段成矿模式. 高校地质学报,9(4):678~690.

毛景文,邵拥军,谢桂青,张建东,陈毓川. 2009. 长江中下游成矿带铜陵矿集区铜多金属矿床模型. 矿床地质,28(2):109~119.

唐永成,吴言昌,储国正,邢凤鸣,王永敏,曹奋扬,常印佛. 1998. 安徽沿江地区铜多金属矿床地质. 北京:地质出版,1~351.

王道华,傅德馨,吴履秀. 1987. 下扬子区晚石炭世“沉积—海底喷流沉积”层状铜、多金属矿床基本特征及成因机理探讨. 中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊,8(2):119~128.

王彦斌,刘敦一,蒙义峰,曾普胜,杨竹森,田世洪. 2004. 安徽铜陵新桥铜—硫—铁—金矿床中石英闪长岩和辉绿岩锆石 SHRIMP 年代学及其意义. 中国地质,31:169~173.

王跃,朱祥坤,程彦博,李志红. 2013. 安徽新桥矿床矿相学与 Fe 同位素特征及其对矿床成因的制约. 吉林大学学报(地球科学版),43(6):1787~1798.

谢华光,王文斌,李文达. 1995. 安徽新桥铜硫矿床成矿时代及成矿物质来源. 火山地质与矿产,16:101~107.

谢建成,杨晓勇,杜建国,杜小伟,肖益林,屈文俊,孙卫东. 2009. 安徽铜陵新桥 Cu - Au - Fe - S 黄铁矿 Re - Os 定年及成矿意义. 地质科学,44(1):183~192.

谢巧勤,陈天虎,范子良,徐晓春,周跃飞,石文兵,谢晶晶. 2014. 铜陵新桥硫铁矿床中胶状黄铁矿微尺度观察及其成因探讨. 中国科学:地球科学,44(12):2665~2674.

徐九华,谢玉玲,杨竹森,蒙义峰,曾普胜. 2004. 安徽铜陵矿集区海底喷流沉积体系的流体包裹体微量元素对比. 矿床地质,23(3):344~352.

徐克勤,王鹤年,周建平,朱金初. 1996. 论华南喷流—沉积块状硫化物矿床. 高校地质学报,2(3):241~256.

徐亮,谢巧勤,陈天虎,陈平,马子意. 2015. 铜陵新桥矿区菱铁矿成因——来自碳氧同位素证据. 地质学报,89(Z1):211~213.

徐文艺,杨竹森,蒙义峰,曾普胜,史大年,田世洪,李红阳. 2004. 安徽铜陵矿集区块状硫化物矿床成因模型与成矿流体动力学迁移. 矿床地质,23(3):353~364.

徐晓春,范子良,何俊,刘雪,刘晓燕,谢巧勤,陆三明,楼金伟. 2014. 安徽铜陵狮子山矿田铜金多金属矿床的成矿模式. 岩石学报,30(04):1054~1074.

叶春林,刘家润,王训成,蒋少涌. 2010. 安徽铜陵及邻区早石炭世沉积古地理. 古地学报,12(4):371~383.

曾普胜,裴荣富,侯增谦,蒙义峰,杨竹森,王训成,田世洪. 2002. 安徽铜陵地块沉积—喷流块状硫化物矿床. 矿床地质,21:532~535.

翟裕生,姚书振,林新多. 1992. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律. 北京:地质出版社.

翟裕生,王建平,彭润民,刘家军. 2009. 叠加成矿系统与多成因矿床研究. 地学前缘,16(6):282~290.

张宇,邵拥军,全伟,刘忠法,刘清泉. 2015. 铜陵新桥 Cu—S—Fe 矿床下盘石英黄铁矿脉石英流体包裹体 Rb-Sr 同位素定年. 地质论评,61(5):1168~1176.

Berner Robert A. 1970. Sedimentary pyrite formation. American journal of Science, 268:1~23.

Butler I D, Rickard D. 2000. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulfide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63:247~275.

Chang Yinbo, Deng Jinfu, Du Jianguo, Dai Shengqian, Chu Guozheng. 2013&. Four-dimensional framework of Dabie—Taiwan metallogenetic belts. Beijing: Geological Publishing House, 1~278.

Chang Yinbo, Liu Xiangpei, Wu Yanchang. 1991&. The Copper—Iron Belt of the Lower and Middle Reaches of the Changjiang River. Beijing: Geological Publishing House, 8~385.

Chen Tianhu, Yang Yan, Li Ping, Liu Haibo, Xie Jingjing, Xie Qiaoqin, Zhan Xinmin. 2014. Performance and characterization of calcined colloidal pyrite used for copper removal from aqueous solutions in a fixed bed column. International Journal of Mineral Processing,130:82~87.

Du Jianguo, Dai Shengqian, Mo Xuanxue, Deng Jinfu, Xu Wei. 2003&. Petrogenic and metallogenetic settings of area along Yangtze river in Yanshanian, Anhui Province. Earth Science Frontiers, 10(4):551~560.

Du Jianguo, Chang Danyan. 2011&. Consideration on the Deep-iron Ore Deposits Prospecting in the Middle—Lower Yangtze Metallogenetic Belt. Acta Geologica Sinica, 85(5):687~698.

Du Yilun, Deng Jun, Cao Yi, Li Dandan. 2015. Petrology and

- geochemistry of Silurian Triassic sedimentary rocks in the Tongling region of Eastern China: Their roles in the genesis of large stratabound skarn ore deposits. *Ore Geology Reviews*, 67: 255 ~ 263.
- Gu Lianxing, Xu Keqin. 1986a&. On the south China type massive sulfide ore deposits formed in marine fault depression troughs on the continental crust. *Mineral Deposits*, 5(2): 1 ~ 13.
- Gu Lianxing, Xu Keqin. 1986b&. On the carboniferous submarine massive sulphide deposits in the lower reaches of the Changjiang (Yangtze) River. *Acta Geological Sinica*, 2: 176 ~ 188.
- Gu Lianxing, Zaw Khin, Hu Wenxuan, Zhang Kaijun, Ni Pei, He Jinxiang, Xu Yaotong, Lu Jianjun, Lin Chunming. 2007. Distinctive features of late palaeozoic massive sulphide deposits in South China. *Ore Geology Reviews*, 31: 107 ~ 138.
- Guo Weimin, Lu Jianjun, Jiang Shaoyong, Zhang Rongqing, Qi Liang. 2011. Re-Os isotope dating of pyrite from the footwall mineralization zone of the Xinqiao deposit, Tongling, Anhui Province: Geochronological evidence for submarine exhalative sedimentation. *Chinese Science Bulletin*, 56(35): 3860 ~ 3865.
- Hou Zengqian, Yang Zhusen, Lv Qingtian, Zeng Pusheng, Xie Yuling, Meng Yifeng, Tian Shihong, Xu Wenyi, Li Hongyang, Jiang Zhangping, Wang Xuncheng, Yao Xiaode. 2011&. The Large-Scale Dongguashan deposit, Shizishan district in East China: Carboniferous Sedex-type Massive Sulfides Overprinted by Late Jurassic Skarn Cu Mineralization. *Acta Geological Sinica*, 85(5): 659 ~ 686.
- Ho Tungyuan, Taylor G T, Astor Y, Varela R, Müller-Karger F, Scranton M I. 2004. Vertical and temporal variability of redox zonation in the water column of the Cariaco Basin: Implications for organic carbon oxidation pathways. *Marine Chemistry*, 86: 89 ~ 104.
- Jiang Shaoyong, Ding Qingfeng, Yang Shuiyuan, Zhu Zhiyong, Sun Mingzhi, Sun Yan, Bian Lizeng. 2011&. Discovery and Significance of Carbonate Mud Mounds from Cu—polymetallic Deposits in the Middle and Lower Yangtze Metallogenic Belt: Examples from the Wushan and Dongguashan Deposits. *Acta Geological Sinica*, 2011, 85(5): 744 ~ 756.
- Large R R, Halpin J A, Danyushevsky L V, Maslennikov V V, Bull S W, Long J A, Gregory D D, Lounejeva E, Lyons T W, Sack P J, McGoldrick P J, Calver C R. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep—time ocean—atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 389: 209 ~ 220.
- Li Chao, Cheng Meng, Algeo T J, Xie Shucheng. 2015&. A theoretical prediction of chemical zonation in early oceans (> 520 Ma). *Science China: Earth Sciences*, 58: 1901 ~ 1909.
- Li Hongyang, Li Yingjie, Hou Zengqian, Yan Zhusen, Meng Yifeng, Zeng Pusheng, Xu Wenyi. 2005&. Geochemical features of the Xinqiao massive Sulfide deposit in Anhui Province. *Chinese Journal of Geology*, 40(3): 337 ~ 345.
- Li Wenda. 1989&. On the Yangtze type copper ore deposits and its origin. *Bull. Nanjing Inst. Geol. M. R., Chinese Acad. Geol. Sci.*, 10(2): 1 ~ 14.
- Liu Yuqing, Liu Zhaolian, Yang Chengxing. 1984&. Stable isotope studies of the Dongguashan copper deposit in Tongling prefecture, Anhui Province. *Bulletin of the Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Science*, (1): 70 ~ 100.
- Lu Jianjun, Hua Renmin, Xu Zhaowen, Gao Jianfeng, Li Juan. 2003&. A Two-Stage Model for Formation of the Dongguashan Cu—Au Deposit. *Geological Journal of China Universities*, 9(4): 678 ~ 690.
- Mao Jingwen, Wang Yitian, Lehmann B, Yu Jinjie, Du Andao, Mei Yanxiong, Li Yongfeng, Zang Wenshuan, Stein H. J, Zhou Taofa. 2006. Molybdenite Re-Os and albite ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of Cu—Au—Mo and magnetite porphyry systems in the Yangtze River valley and metallogenic implications. *Ore Geology Reviews*, 29(3 ~ 4): 307 ~ 324.
- Mao Jingwen, Shao Yongjun, Xie Guiqing, Zhang Jiandong, Chen Yuchuan. 2009&. Mineral deposit model for porphyry—skarn polymetallic copper deposits in Tongling ore dense district of Middle—Lower Yangtze Valley metallogenic belt. *Mineral Deposits*, 28(2): 109 ~ 119.
- Marshall B, Gilligan L B. 1987. An introduction to remobilization: information from ore-body geometry and experimental considerations. *Ore Geology Reviews*, 2: 87 ~ 131.
- Pekala M, Asael D, Butler I B, Matthews A, Rickard D. 2011. Experimental study of Cu isotope fractionation during the reaction of aqueous Cu(II) with Fe(II) sulphides at temperatures between 40 and 200°C. *Chemical Geology*, 289: 31 ~ 38.
- Rickard David. 2012. Sulfidic sediments and sedimentary rocks. *Development in Sedimentology*, 65:321 ~ 324.
- Scholz Florian, Severmann Silke, McManus James, Hensen Christian. 2014. Beyond the Black Sea paradigm: The sedimentary fingerprint of an open-marine iron shuttle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 127: 368 ~ 380.
- Sweeney R E & Kaplan I R. 1973. Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology*, 68, 618 ~ 634.
- Tang Yongcheng, Wu Yanchang, Chu Guozheng, Xing Fengmin, Wang Yongmin, Cao Fenyang, Chang Yinuo. 1998&. *Geology of Copper—Gold Polymetallic Deposits in the Along-Changjiang (Yangtze River) Area of Anhui Province*. Beijing: Geological Publishing House, 1 ~ 351.
- Taylor P, Rummery T E, Owen D G. 1979. Reactions of iron monosulfide solids with aqueous hydrogen sulfide up to 160°C. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 41: 1683 ~ 1687.
- Wang Daohua, Fu Dexing, Wu Luxiu. 1987&. A Discussion of the Middle-Carboniferous “Sedimentary—Submarine effusive sedimentary—hydrothermal reformation” bedded Cu (Fe, S, Au, Pb, Zn, Ag) ore deposits in the Lower Yangtze Area. *Bull. Nanjing Inst. Geol. M. R., Chinese Acad. Geol. Sci.*, 8(2): 119 ~ 128.
- Wang Yanbin, Liu Dunyi, Meng Yifeng, Yang Zhusen, Tian Shihong. 2004&. SHRIMP U-Pb geochronology of the Xinqiao Cu—S—Fe—Au deposit in the Tongling ore district, Anhui. *Geology in China*, 31(2): 169 ~ 173.
- Wang Yue, Zhu Xiangkun, Mao Jingwen, Li Zhihong, Cheng Yanbo. 2011. Iron isotope fractionation during skarn-type metallogeny: A case study of Xinqiao Cu—S—Fe—Au deposit in the Middle—Lower Yangtze valley. *Ore Geology Reviews*, 43: 194 ~ 202.
- Wang Yue, Zhu Xiangkun, Cheng Yanbo, Li Zhihong. 2013&. *Ore Microscopy & Fe Isotope of the Xinqiao Deposit and Their Constraints on the Ore Genesis*. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 43(6): 1787 ~ 1798.
- Wilkin R T, Barnes H L. 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21): 4167 ~ 4179.

- Xie Huaguang, Wang Wenbin, Li Wenda. 1995. The genesis and metallogenetic epoch of Xinqiao Cu—S deposit, Anhui. *Volcanology & Mineral Resources*, 16(2): 101 ~ 107.
- Xie Jiancheng, Yang Xiaoyong, Du Jianguo, Du Xiaowei, Xiao Yilin, Qu Wenjun, Sun Weidong. 2009. Re—Os precise dating of pyrite from the Xinqiao Cu—Au—Fe—S Deposit in Tongling, Anhui and its implications for mineralization. *Chinese Journal of Geology*, 44(1): 183 ~ 192.
- Xie Qiaoqin, Chen Tianhu, Fan Ziliang, Xu Xiaochun, Zhou Yuefei, Shi Wenbing, Xie Jingjing. 2014. Morphological characteristics and genesis of colloform pyrite in Xinqiao Fe—S deposit, Tongling, Anhui Province. *Scientia Sinica Terrae*, 44: 2665 ~ 2674.
- Xu G, Zhou J. 2001. The Xinqiao Cu—S—Fe—Au deposit in the Tongling mineral district, China: synorogenic remobilization of a stratiform sulfide deposit. *Ore Geology Reviews*, 18: 77 ~ 94.
- Xu Jiu Hua, Xie Yuling, Yang Zhusen, Meng Yifeng, Zeng Pusheng. 2004. Trace Elements in Fluid Inclusions of Submarine Exhalation—Sedimentation System in Tongling Metallogenic Province. *Mineral Deposits*, 23(3): 344 ~ 352.
- Xu Keqin, Wang Henian, Zhou Jianping, Zhu Jinchu. 1996. A discussion on the exhalative sedimentary massive sulfide deposits of south China. *Geological Journal of China Universities*, 2(3): 241 ~ 256.
- Xu Liang, Xie Qiaoqin, Chen Tianhu, Chen Ping, Ma Ziyi. 2015. The C, O isotopic characters of siderite and its causes in Xinqiao deposit, Tongling. *Acta Geological Sinica*, 89(Supp. 1): 211 ~ 213.
- Xu Wenyi, Yang Zhusen, Meng Yifeng, Zeng Pusheng, Shi Danian, Tian Shihong, Li Hongyang. 2004. Genetic Model and Dynamic Migration of Ore-forming Fluids in Carboniferous Exhalation—Sedimentary Massive Sulfide Deposits of Tongling District, Anhui Province. *Mineral Deposits*, 23(3): 353 ~ 364.
- Xu Xiaochun, Fan Ziliang, He Ju, Liu Xue, Liu Xiaoyan, Xie Qiaoqin, Lu Sanming, Lou Jinwei. 2014. Metallogenic model for the copper—gold—polymetallic deposits in Shizishan ore-field, Tongling, Anhui Province. *Acta Petrologica Sinica*, 30(4): 1054 ~ 1074.
- Ye Chunlin, Liu Jiarun, Wang Xuncheng, Jiang Shaoyong. 2010. Sedimentary palaeogeography of the Early Carboniferous in Tongling and its adjacent areas in Anhui Province. *Journal of Palaeogeography*, 12(4): 371 ~ 383.
- Zeng Pusheng, Pei Rongfu, Hou Zengqian, Meng Yifeng, Yang Zhusen, Wang Xuncheng, Tian Shihong. 2002. SEDEX-type Massive Sulfide Deposits in Tongling Block, Anhui, China. *Mineral Deposits*, 21: 532 ~ 535.
- Zhai Yusheng, Xiong Yongliang, Yao Shuzhen, Lin Xinduo. 1996. Metallogeny of copper and iron deposits in the Eastern Yangtze Craton, east—central China. *Ore Geology Reviews*, 11: 229 ~ 248.
- Zhai Yusheng, Yao Shuzhen, Lin Xinduo. 1992. Fe—Cu (Au) Metallogeny of the Middle—Lower Changjiang Region. Beijing: Geological Publishing House.
- Zhai Yusheng, Wang Jianping, Peng Runmin, Liu Jiajun. 2009. Research on superimposed metallogenic systems and polygenetic mineral deposits. *Earth Science Frontiers*, 16(6): 282 ~ 290.
- Zhang Yu, Shao Yongjun, Quan Wei, Liu Zhongfa, Liu Qingquan. 2015. Rb—Sr Isotope Dating of the Fluid Inclusions in Quartz from Quartz—Pyrite Veins in the Footwall of Xinqiao Cu—S—Fe Deposit, Tongling. *Geological Review*, 61(5): 1186 ~ 1176.

Mineralogical Characteristics of Colloform Pyrite—Siderite Ore from the Xinqiao Deposit and Its Role in Mineralization of the Stratabound Sulfide Deposit in Tongling Ore District, Eastern China

XU Liang, XIE Qiaoqin, CHEN Tianhu, ZHOU Yuefei, XU Xiaochun, QIN Chengsong, LI Ping

Laboratory for Nanomineralogy & Environmental Material, School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009

Objectives: As a representative stratiform iron sulfide deposit in Tongling metallization cluster in the Middle—Lower Yangtze Metallogenic Belt, the mineralization and mechanism of the Xinqiao iron sulfide deposit remains a topic of debate. The Colloform pyrite ore is an important constituents of the stratabound sulfide orebodies in the Xinqiao deposit, and its formation and genesis are still controversial which on the contrary limits identification of the stratabound sulfide orebody.

Methods: The microstructure characteristics of colloform pyrite—siderite ore in Xinqiao deposit were carried out using powder X-ray diffraction (XRD), optical microscope, scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) to investigate mineral compositions, morphology, further discuss genesis and mechanism of the iron sulfide deposit.

Results: Pyrite and siderite (74.3% and 24.4% in the total mass, respectively) are the two dominant minerals with rare quartz and illite (less than 5% in the total mass) in the ore. The grain sizes of pyrite range from several nanometer to hundreds of nanometers and the granular pyrites are dominated by euhedral—subhedral cubic

morphology with minor spheroid and irregular microcrystals. While siderite is presented as euhedral rhombohedron with a size of 20 μm ~ 30 μm . In the ore xenomorphic clasts quartz and illite were discriminated by TEM. Optical microscopic observation indicated that pyrite and siderite formed mosaic texture. It is confirmed that organic matter fragments were also residual in this ore by the analysis of FE-SEM、HR-TEM and EDS.

Conclusions: The colloform pyrite—siderite ore in the Xinqiao iron sulfide deposit was direct precipitation through biogeochemistry mechanism in the sub-closed marine basin instead of magmatic hydrothermal process. This colloform pyrite layer may also act as geochemical barrier or precipitant for the Mesozoic copper mineralization.

Keywords: Xinqiao iron sulfide deposit; Siderite; Colloform pyrite; Nanomineralogy; Organic matter

Acknowledgements: This study was financially supported by the Natural Science Foundation of China (No. 41672038, 41472047, 41402029).

First author: XU Liang, male, born in 1992, doctoral candidate. Mainly engaged in mineralogy. Address: No. 193, Tunxi Street, Hefei, 230009. Email: 15956944298@163.com

Corresponding author: CHEN Tianhu, born in 1962, professor of mineralogy. Email: chentianhu168@vip.sina.com

Manuscript received on: 2016-11-09; Accepted on: 2017-09-27; Edited by: ZHANG Yuxu

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.06.008